

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-083612
(43)Date of publication of application : 22.03.2002

(51)Int.Cl. H01M 8/02
C08J 9/40
H01M 8/10
// C08L 27:18
C08L 79:08

(21)Application number : 2000-272203 (71)Applicant : YAMAGUCHI TAKEHISA
NAKAO SHINICHI
JAPAN SCIENCE & TECHNOLOGY
CORP
(22)Date of filing : 07.09.2000 (72)Inventor : YAMAGUCHI TAKEHISA
NAKAO SHINICHI

(54) ELECTROLYTE FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND FUEL CELL AND ITS
MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new electrolyte film, in which permeation of methanol (cross-over) is restrained as much as possible and which is also durable under an environment of higher temperature (not lower than about 130° C), and a fuel cell using the electrolyte film, especially methanol direct type solid polymer fuel cell, as well as to provide its manufacturing method.

SOLUTION: This electrolyte film, in which the first and the second polymers having a protonic conductivity are filled in fine pores of porous base material, which substantially does not swell with respect to methanol and water, and the electrolyte film where one end of the first polymer is made to be bonded to an inner surface of fine pores of the base material is used.

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A process of forming the 1st polymer so that the end may be combined with a fine-pores internal surface of a porous substrate which has swelling-proof nature in an organic solvent and water, And a manufacturing method of an electrolyte membrane with which it is a manufacturing method of an electrolyte membrane which has a process which makes it filled up with the 2nd polymer that may be the same as the 1st polymer, or may differ in fine pores of said substrate, and said 1st and 2nd polymer has proton conductivity.

[Claim 2]A way according to claim 1 the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and the 2nd polymer is of the 2nd monomer origin that may be the same as the 1st monomer, or may differ.

[Claim 3]A formation process of the 1st polymer by having a process of irradiating said substrate with energy, and a process which contacts the 1st monomer to this substrate, and contacting the 1st monomer, A method according to claim 1 or 2 of forming the 1st polymer so that the end may be combined with a fine-pores internal surface of said substrate.

[Claim 4]An energy source of said energy is chosen from a group which consists of plasma, ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray, A method according to claim 3 of forming the 1st polymer so that said substrate may be excited according to this energy source and it may combine with said substrate in this reaction starting point by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point.

[Claim 5]A way according to claim 1 or 2 a formation process of the 1st polymer combines an end of said 1st polymer with said substrate by a coupling agent.

[Claim 6]A method of claim 2 – claim 5 given in any 1 paragraph of being a process which it is filled up with said 2nd monomer in fine pores of said substrate, and polymerizes the 2nd monomer with which it was this filled up in said fine pores, obtains the 2nd polymer, and is made by this to fill up with inside of fine pores like a packer of said 2nd polymer.

[Claim 7]A way of claim 1 – claim 6 given in any 1 paragraph said porous substrate comprises an inorganic material or heat-resistant polymer.

[Claim 8]A way according to claim 7 said inorganic material is any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

[Claim 9]A way according to claim 7 said heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

[Claim 10]A way of claim 1 – claim 9 given in any 1 paragraph said electrolyte membrane is an electrolyte membrane for fuel cells.

[Claim 11]A way of claim 1 – claim 9 given in any 1 paragraph said electrolyte membrane is an electrolyte membrane for direct type methanol solid polymer fuel cells.

[Claim 12]It is an electrolyte membrane filling up fine pores of a porous substrate which does not swell substantially to methanol and water with polymer which has proton conductivity, An electrolyte membrane which this polymer has the 1st proton conductive polymer and 2nd proton conductive polymer, and this 1st polymer is the polymer which combined the end with a fine-pores internal surface of said substrate, and is polymer which the 2nd polymer may be the same as the 1st polymer, or may differ.

[Claim 13]The electrolyte membrane according to claim 12 which the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and is of the 2nd monomer origin that the 2nd polymer may be the same as the 1st monomer, or may differ.

[Claim 14]The electrolyte membrane according to claim 12 or 13 obtained by contacting the 1st monomer to this substrate after the 1st polymer irradiates said substrate with energy.

[Claim 15]An energy source of said energy is chosen from a group which consists of plasma, ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray. The electrolyte membrane according to claim 14 from which the 1st polymer is obtained so that said substrate may be excited according to this energy source and it may combine with said substrate in this reaction starting point by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point.

[Claim 16]A way according to claim 12 or 13 the 1st polymer combines the end with said substrate by a coupling agent.

[Claim 17]An electrolyte membrane of claim 13 from which it is filled up with said 2nd monomer in fine pores of said substrate, and said 2nd polymer is obtained by polymerizing the 2nd monomer with which it was this filled up in said fine pores – claim 16 given in any 1 paragraph.

[Claim 18]An electrolyte membrane of claim 12 by which said porous substrate is constituted from an inorganic material or heat-resistant polymer – claim 17 given in any 1 paragraph.

[Claim 19]The electrolyte membrane according to claim 18 in which said inorganic material is any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

[Claim 20]The electrolyte membrane according to claim 18 in which said heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

[Claim 21]An electrolyte membrane of claim 12 in which said electrolyte membrane is an electrolyte membrane for fuel cells – claim 20 given in any 1 paragraph.

[Claim 22]An electrolyte membrane of claim 12 in which said electrolyte membrane is an electrolyte membrane for direct type methanol solid polymer fuel cells – claim 20 given in any 1 paragraph.

[Claim 23]A fuel cell in which it is a fuel cell in which an electrolyte membrane was formed on a cathode terminal or a catalyst bed of a cathode terminal, and this electrolyte membrane is an electrolyte membrane of claim 12–22 given in any 1 paragraph.

[Claim 24]Are an electrolyte inserted into a cathode pole, an anode pole, and these two poles a fuel cell which it has, and this electrolyte. It is an electrolyte filling up fine pores of a porous substrate which does not swell substantially to methanol and water with polymer which has proton conductivity. A fuel cell in which this polymer has the 1st proton conductive polymer and 2nd proton conductive polymer, and this 1st polymer is the polymer which combined the end with a fine-pores internal surface of said substrate and whose 2nd polymer is polymer which may be the same as the 1st polymer, or may differ.

[Claim 25]The fuel cell according to claim 24 which the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and is of the 2nd monomer origin that the 2nd polymer may be the same as the 1st monomer, or may differ.

[Claim 26]The fuel cell according to claim 24 or 25 obtained by contacting the 1st monomer to this substrate after the 1st polymer irradiates said substrate with energy.

[Claim 27]An energy source of said energy is chosen from a group which consists of plasma, ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray. The fuel cell according to claim 25 with which the 1st polymer is obtained so that said substrate may be excited according to this energy source and it may combine with said substrate in this reaction starting point by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point.

[Claim 28]A way according to claim 24 or 25 the 1st polymer combines the end with said substrate by a coupling agent.

[Claim 29]A fuel cell of claim 25 – claim 28 given in any 1 paragraph with which it is filled up with said 2nd monomer in fine pores of said substrate, and said 2nd polymer is obtained by polymerizing the 2nd monomer with which it was this filled up in said fine pores.

[Claim 30]A fuel cell of claim 24 – claim 29 given in any 1 paragraph with which said porous

substrate comprises an inorganic material or heat-resistant polymer.

[Claim 31]The fuel cell according to claim 30 in which said inorganic material is any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

[Claim 32]The fuel cell according to claim 30 in which said heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

[Claim 33]A fuel cell of claim 24 in which said fuel cell is a direct type methanol solid polymer fuel cell – claim 32 given in any 1 paragraph.

[Claim 34]A process of applying sol to the 1st pole, a process of using applied sol as a porous thin film layer, A process of filling up fine pores of an obtained porous thin film layer with a proton conductive polymer, and forming an electrolyte membrane on the 1st electrode, In a process of being a manufacturing method of a fuel cell which has a process at which the 2nd pole is stuck, and forming said electrolyte membrane on this electrolyte membrane, A manufacturing method of a fuel cell which said proton conductive polymer has the 1st and 2nd proton conductive polymers, and has a process of forming this 1st polymer so that an end of this 1st polymer may combine with the surface of said fine pores, and the process of being filled up with the 2nd polymer after formation of the 1st polymer.

[Claim 35]A method according to claim 34 which may be the same as said 1st polymer and the 2nd polymer, or may differ.

[Claim 36]A way according to claim 34 or 35 said 1st polymer is of the 1st monomer origin, and the 2nd polymer is of the 2nd monomer origin that may be the same as the 1st monomer, or may differ.

[Claim 37]A method of claim 34 – claim 36 given in any 1 paragraph performed by contacting the 1st monomer to this substrate after a formation process of said 1st polymer irradiates said substrate with energy.

[Claim 38]An energy source of said energy is chosen from a group which consists of plasma, ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray, A method according to claim 37 by which the 1st polymer is obtained so that said substrate may be excited according to this energy source and it may combine with said substrate in this reaction starting point by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point.

[Claim 39]A way of claim 34 – claim 36 given in any 1 paragraph a formation process of the 1st polymer combines an end of said 1st polymer with said substrate by a coupling agent.

[Claim 40]A method of claim 36 which said 2nd polymer is filled up with said 2nd monomer in fine pores of said substrate, and is obtained by polymerizing the 2nd monomer with which it was this filled up in said fine pores – claim 39 given in any 1 paragraph.

[Claim 41]A way of claim 34 – claim 40 given in any 1 paragraph said porous substrate comprises an inorganic material or heat-resistant polymer.

[Claim 42]A way according to claim 41 said inorganic material is any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

[Claim 43]A way according to claim 41 said heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

[Claim 44]A way of claim 34 – claim 43 given in any 1 paragraph said 1st pole has the 1st support layer and 1st catalyst bed, and applies said sol to said catalyst bed in a sol application process.

[Claim 45]A method of claim 34 to which said electrolyte membrane and said 2nd catalyst bed are stuck in a process at which said 2nd pole has the 2nd support layer and 2nd catalyst bed, and sticks the 2nd pole – claim 44 given in any 1 paragraph.

[Claim 46]A way of claim 34 – claim 45 given in any 1 paragraph said fuel cell is a direct type methanol solid polymer fuel cell.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]Generally this invention relates to the electrolyte membrane for fuel cells, and more particularly the electrolyte membrane for direct type methanol polymer electrolyte fuel cells in detail about an electrolyte membrane. This invention relates to a fuel cell which has this electrolyte membrane, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]The so-called prevention from discharge of greenhouse gases and NOx is strongly cried for as the movement toward terrestrial environmental protection activates. In order to reduce the total emission of these gases, utilization of the fuel cell system for cars is considered to be very effective.

[0003]The polymer electrolyte fuel cell (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell) has the outstanding feature that only water is generated by low-temperature operation, high power density, and a power generation reaction. Especially, like gasoline, since it can supply as liquid fuel, it is thought that PEFC of methanol fuel is promising as power for electromobiles.

[0004]A polymer electrolyte fuel cell is classified into two types, the refining type which changes methanol into the gas of the hydrogen main ingredients using a reformer, and the direct type (DMFC, Direct Methanol Polymer Fuel Cell) which uses methanol directly without using a reformer. Since a type fuel cell has the directly unnecessary reformer, there is a big advantage of that the load change response which can be equal to frequent starting and stop so that a weight saving is possible is also substantially improvable, catalyst poisoning not becoming a problem, either, and the utilization is expected.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, some problems are pointed out to utilization of DMFC. For example, although DMFC uses a solid polymer electrolyte as an electrolyte, When the electrolyte membrane for ordinary PEFC, for example, the Nafion (registered trademark) film of Du Pont, the Dow film of Dow Chemical, etc. are used, Two big problems of the problem of dissolving near 130 ** if temperature is raised in order to raise the problem that a catalyst carries out depolarization and electromotive force declines in order that methanol may penetrate a film, and catalytic activity (creeping) occur. Although the electrolyte membrane which solves these problems simultaneously is not existing, if this problem is solved, the application to an electromobile may progress at a stretch.

[0006]Therefore, the purpose of this invention is to realize the new electrolyte membrane which controls the penetration (crossover) of methanol as much as possible, and is equal also to the use under elevated-temperature (not less than about 130 **) environment. The purpose of this invention is to provide the manufacturing method of the above-mentioned electrolyte membrane. The purpose of this invention is to realize the new methanol direct type solid polymer fuel cell which used the above-mentioned electrolyte membrane.

[0007]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above-mentioned problem, this invention persons acquired the following knowledge, as a result of repeating examination wholeheartedly.

That is, generally, although polymer was softened at an elevated temperature, when the chemical bond of the temperature which carries out a pyrolysis was carried out and it embedded the 1st polymer into fine pores of a heat-resistant substrate paying attention to character to maintain the performance, knowledge that a skeleton of a substrate maintained a membranous structure also under an elevated temperature was acquired.

[0008]This invention persons acquired knowledge that proton conductivity could be improved, controlling a penetration (crossover) of methanol, when you made it filled up with the 2nd polymer in addition to the 1st polymer. While securing proton conductivity by polymer embedded into fine pores, shape maintenance under an elevated temperature, swelling control, and heat resistance acquired knowledge that a matrix of a porous substrate could attain.

[0009]From these knowledge, this invention persons found out the following inventions.

A process of forming the 1st polymer so that the end may be combined with a fine-pores internal surface of a porous substrate which has swelling-proof nature in <1> organic solvent and water, And a manufacturing method of an electrolyte membrane with which it is a manufacturing method of an electrolyte membrane which has a process which makes it filled up with the 2nd polymer that may be the same as the 1st polymer, or may differ in fine pores of said substrate, and said 1st and 2nd polymer has proton conductivity.

[0010]In <2> above <1>, the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and it is good that the 2nd polymer is of the 2nd monomer origin that may be the same as the 1st monomer, or may differ. In <3> above <1> or <2>, a formation process of the 1st polymer by having a process of irradiating a substrate with energy, and a process which contacts the 1st monomer to this substrate, and contacting the 1st monomer, It is good to form the 1st polymer so that the end may be combined with a fine-pores internal surface of a substrate.

[0011]An energy source of energy in <4> above <3> Plasma, It is chosen out of a group which consists of ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray, excite a substrate according to this energy source, and by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point, It is good to form the 1st polymer so that it may combine with a substrate in this reaction starting point.

In <5> above <1> or <2>, it is good for a formation process of the 1st polymer to combine an end of the 1st polymer with a substrate by a coupling agent.

[0012]In either of <6> above-mentioned <1>–<5>, it is good that it is a process which polymerizes the 2nd monomer with which it was filled up with the 2nd monomer like a packer of the 2nd polymer in fine pores of a substrate, and it this filled it up in fine pores, obtains the 2nd polymer, and is made by this to fill up with inside of fine pores.

In either of <7> above-mentioned <1>–<6>, a porous substrate is good to comprise an inorganic material or heat-resistant polymer.

As for an inorganic material, in <8> above <7>, it is good that they are any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

[0013]In <9> above <7>, it is good that heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

In either of <10> above-mentioned <1>–<9>, it is good that an electrolyte membrane is an electrolyte membrane for fuel cells.

In either of <11> above-mentioned <1>–<9>, it is good that an electrolyte membrane is an electrolyte membrane for direct type methanol solid polymer fuel cells.

[0014]It is an electrolyte membrane filling up fine pores of a porous substrate which does not swell substantially to <12> methanol and water with polymer which has proton conductivity, An electrolyte membrane which this polymer has the 1st proton conductive polymer and 2nd proton conductive polymer, and this 1st polymer is the polymer which combined the end with a fine-pores internal surface of said substrate, and is polymer which the 2nd polymer may be the same as the 1st polymer, or may differ.

[0015]In <13> above <12>, the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and it is good that the 2nd polymer is of the 2nd monomer origin that may be the same as the 1st monomer, or may differ.

In <14> above <12> or <13>, after the 1st polymer irradiates a substrate with energy, it is good to be obtained by contacting the 1st monomer to this substrate.

[0016]An energy source of energy in <15> above <14> Plasma, It is chosen out of a group which consists of ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray, excite a substrate according to this energy source, and by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point, It is good to obtain the 1st polymer so that it may combine with said substrate in this reaction starting point.

In <16> above <12> or <13>, the 1st polymer is good to combine the end with a substrate by a coupling agent.

[0017]In either of <17> above-mentioned <12>–<16>, it is good to be filled up with the 2nd monomer in fine pores of a substrate, and to obtain the 2nd polymer by polymerizing the 2nd monomer with which it was this filled up in fine pores.

[0018]In either of <18> above-mentioned <12>–<17>, a porous substrate is good to comprise an inorganic material or heat-resistant polymer.

As for an inorganic material, in <19> above <18>, it is good that they are any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

[0019]In <20> above <18>, it is good that heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

In either of <21> above-mentioned <12>–<20>, it is good that an electrolyte membrane is an electrolyte membrane for fuel cells.

In either of <22> above-mentioned <12>–<20>, it is good that an electrolyte membrane is an electrolyte membrane for direct type methanol solid polymer fuel cells.

[0020]A fuel cell in which it is a fuel cell in which <23> electrolyte membranes were formed on a cathode terminal or a catalyst bed of a cathode terminal, and this electrolyte membrane is one electrolyte membrane of above-mentioned <12>–<22>.

[0021]Are an electrolyte inserted into <24> cathode poles, an anode pole, and these two poles a fuel cell which it has, and this electrolyte, It is an electrolyte filling up fine pores of a porous substrate which does not swell substantially to methanol and water with polymer which has proton conductivity, A fuel cell in which this polymer has the 1st proton conductive polymer and 2nd proton conductive polymer, and this 1st polymer is the polymer which combined the end with a fine-pores internal surface of said substrate and whose 2nd polymer is polymer which may be the same as the 1st polymer, or may differ.

[0022]In <25> above <24>, the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and it is good that the 2nd polymer is of the 2nd monomer origin that may be the same as the 1st monomer, or may differ.

In <26> above <24> or <25>, after the 1st polymer irradiates a substrate with energy, it is good to be obtained by contacting the 1st monomer to this substrate.

[0023]An energy source of energy in <27> above <26> Plasma, It is chosen out of a group which consists of ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray, excite a substrate according to this energy source, and by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point, It is good to obtain the 1st polymer so that it may combine with a substrate in this reaction starting point.

In <28> above <24> or <25>, the 1st polymer is good to combine the end with a substrate by a coupling agent.

[0024]In either of <29> above-mentioned <24>–<28>, it is good to be filled up with the 2nd monomer in fine pores of a substrate, and to obtain the 2nd polymer by polymerizing the 2nd monomer with which it was this filled up in fine pores.

In either of <30> above-mentioned <24>–<29>, a porous substrate is good to comprise an inorganic material or heat-resistant polymer.

[0025]As for an inorganic material, in <31> above <30>, it is good that they are any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

In <32> above <30>, it is good that heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or

polyimide.

In either of <33> above-mentioned <24>–<32>, it is good that a fuel cell is a direct type methanol solid polymer fuel cell.

[0026]A process of applying <34> sol to the 1st pole, a process of using applied sol as a porous thin film layer, A process of filling up fine pores of an obtained porous thin film layer with a proton conductive polymer, and forming an electrolyte membrane on the 1st electrode, In a process of being a manufacturing method of a fuel cell which has a process at which the 2nd pole is stuck, and forming said electrolyte membrane on this electrolyte membrane, A manufacturing method of a fuel cell which said proton conductive polymer has the 1st and 2nd proton conductive polymers, and has a process of forming this 1st polymer so that an end of this 1st polymer may combine with the surface of said fine pores, and the process of being filled up with the 2nd polymer after formation of the 1st polymer.

[0027]In <35> above <34>, the 1st polymer and 2nd polymer may be the same, or may differ. In <36> above <34> or <35>, the 1st polymer is of the 1st monomer origin, and it is good that the 2nd polymer is of the 2nd monomer origin that may be the same as the 1st monomer, or may differ.

[0028]In either of <37> above-mentioned <34>–<36>, after a formation process of the 1st polymer irradiates a substrate with energy, it is good to be carried out by contacting the 1st monomer to this substrate.

[0029]An energy source of energy in <38> above <37> Plasma, It is chosen out of a group which consists of ultraviolet rays, an electron beam, and a gamma ray, excite a substrate according to this energy source, and by [of this substrate] generating the reaction starting point to a fine-pores internal surface at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point, It is good to obtain the 1st polymer so that it may combine with a substrate in this reaction starting point.

In either of <39> above-mentioned <34>–<36>, it is good for a formation process of the 1st polymer to combine an end of the 1st polymer with a substrate by a coupling agent.

[0030]In either of <40> above-mentioned <34>–<39>, it is good to obtain the 2nd polymer by polymerizing the 2nd monomer that was filled up with the 2nd monomer in fine pores of a substrate, and was this filled up with it in fine pores.

In either of <41> above-mentioned <34>–<40>, a porous substrate is good to comprise an inorganic material or heat-resistant polymer.

[0031]As for an inorganic material, in <42> above <41>, it is good that they are any one or those composite materials of ceramics, glass, or alumina.

In <43> above <41>, it is good that heat-resistant polymer is polytetrafluoroethylene or polyimide.

[0032]In either of <44> above-mentioned <34>–<43>, it is good for the 1st pole to have the 1st support layer and 1st catalyst bed, and to apply said sol to said catalyst bed in a sol application process.

In either of <45> above-mentioned <34>–<44>, it is good to stick said electrolyte membrane and said 2nd catalyst bed in a process at which the 2nd pole has the 2nd support layer and 2nd catalyst bed, and sticks the 2nd pole.

[0033]In either of <46> above-mentioned <34>–<45>, it is good that a fuel cell is a direct type methanol solid polymer fuel cell.

[0034]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. The electrolyte membrane of this invention has heat resistance, and the foam which does not swell substantially to an organic solvent and water, such as methanol, is used for it as a substrate. As a material with such character, there are ceramics, such as glass, alumina, or silica, etc. with an inorganic material. With other materials, polytetrafluoroethylene (for example, Teflon (registered trademark)), polyimide, etc. are mentioned. Such materials may be used independently or two or more sorts may be used for them as a composite material. When using as a composite material, more than two-layer may come to laminate the gestalt.

[0035]As for the void content of the substrate which can be used for this invention, it is suitably

good that they are 10% – 95%. As for an average pore size, it is desirable that it is within the limits of 0.001 micrometer – 100 micrometers. As for the thickness of a substrate, it is preferably good that it is [of 100 micrometers or less] a several micrometers order.

[0036]The electrolyte membrane of this invention combines the 1st polymer, especially a graft polymer with the surface, especially the fine-pores internal surface of the substrate which consists of foam. This 1st polymer is of the 1st monomer origin, and the 1st monomer and 1st polymer have an ion exchange group. This 1st polymer, especially a graft polymer fill the inside of the fine pores of a substrate first. Since the 1st polymer is formed so that the end may combine with a fine-pores internal surface, this 1st polymer formed in fine pores is not flowed out or eluted easily.

[0037]In this specification, as for an "ion exchange group", $-\text{SO}_3^-$ of $-\text{SO}_3\text{H}$ basis origin, etc. say the thing of the basis which holds and is easy to separate a proton, for example. When these exist in the 1st polymer in the shape of a pendant and this polymer fills the inside of fine pores, proton conductivity arises.

[0038]In order to form the 1st polymer so that the end may be combined with a fine-pores internal surface, there are the following methods. For example, a substrate is excited by plasma, ultraviolet rays, an electron beam, a gamma ray, etc., and it is the method of obtaining the 1st polymer, by [of this substrate] making a fine-pores internal surface generate the reaction starting point at least, and contacting the 1st monomer at this reaction starting point. The 1st polymer can also be combined with a fine-pores internal surface by the chemical methods, such as the Silang coupler. Fine pores are filled up with the 1st monomer, and after using the general polymerizing method for making a polymerization reaction perform by the inside, and obtaining the 1st polymer, the chemical bond of the 1st obtained polymer can be carried out to a substrate using the coupling agent which contains the above-mentioned Silang coupler etc., for example.

[0039]In this invention, it is preferred to use the plasma graft polymerization method explained below. That is, it is preferred to obtain the 1st polymer that was made to carry out the plasma graft polymerization reaction of the 1st monomer, and the end combined with the fine-pores surface. Plasma graft polymerization can be performed using the liquid phase process explained below and well-known gas phase polymerization process.

[0040]As for a monomer usable as the 1st monomer of this invention, acrylic sulfone sodium (SAS), sodium methallylsulfonate (SMS), p sodium styrenesulfonate (SSS), acrylic acid (AA), etc. are mentioned suitably. However, a monomer usable to this invention, Not the thing limited above but allylamine, allylsulfonic acid, Allylphosphonic acid, metallyl sulfonic acid, metallyl phosphonic acid, vinylsulfonic acid, Vinylphosphonic acid, styrene sulfonic acid, styrene phosphonic acid, the sulfonic acid of acrylamide, or a phosphonic acid derivative, Ethyleneimine, methacrylic acid, etc. may be derivatives, such as a monomer which has weak acid groups, such as strong acid groups, such as a vinyl group and sulfonic acid, and phosphonic acid, and a carboxyl group, the 1st class, the 2nd class, the 3rd class, a strong base like the 4th class amine, and a weak base in structure, and its ester. When the type of salts, such as sodium salt, is used as a monomer, after considering it as polymer, it is good to use those salts as a proton type etc.

[0041]A homopolymer may be formed using these monomers one sort, two or more sorts may be used and a copolymer may be formed. That is, the 1st polymer that the end combined with the surface in the fine pores of a substrate may be a homopolymer, or may be a copolymer.

[0042]The proton conductivity of an electrolyte membrane changes depending on the kind of the 1st monomer to be used and/or the 2nd monomer mentioned later. Therefore, it is desirable to use a monomer material with high proton conductivity. It depends for electrolytic proton conductivity also on the degree of polymerization of the polymer which fills the inside of fine pores.

[0043]In this invention, proton conductivity is given by being formed and/or filled up with the 1st polymer and the 2nd polymer mentioned later in fine pores. Therefore, it is good for both sides to have a high degree of polymerization, or for the 1st polymer and 2nd polymer to crawl, and for a gap or one side to have a high degree of polymerization. It is good for the 2nd polymer to have a

high degree of polymerization on manufacturing efficiency especially. Or although both sides do not have a high degree of polymerization relatively, it is good by combining both sides for each to have a degree of polymerization of the grade which has high proton conductivity.

[0044]Plasma graft polymerization method usable to manufacture of the electrolyte membrane of this invention, After irradiating a substrate with plasma and making a base material surface and a fine-pores internal surface generate the reaction starting point, it is made to contact by the method of a liquid phase polymerization common knowledge of the 1st monomer suitably, and the graft polymerization of the 1st monomer is carried out in the inside of a base material surface and fine pores.

[0045]It explains in detail, referring to drawings for plasma graft polymerization method usable to this invention next. The detailed contents of plasma graft polymerization method are explained also to the precedence application by the artificers of this invention, JP,3-98632,A, JP,4-334531,A, JP,5-31343,A, JP,5-237352,A, and JP,6-246141,A in detail.

[0046]Drawing 1 is a partial section perspective view showing the porous substrate 1 usable to the electrolyte membrane of this invention. To the porous substrate 1, the fine pores 2 which penetrate a substrate are opening many.

[0047]Frequency of 10-50 MHz is performed to the porous substrate 1 under existence of the gas by which a pressure range serves as 120kPa from 1mPa, such as argon, nitrogen, and air, and plasma treatment for about 1 to 1000 seconds is usually performed with the outputs 1-1000W. The reaction starting point (not shown) occurs in the surface (a fine-pores internal surface is also included) of the substrate 1 put to plasma at this time.

[0048]Next, the 1st monomer that has an ion exchange group is dissolved in water, and the homogeneous solution of the 1st monomer is prepared. As for the concentration of the solution of the 1st monomer, it is preferably desirable to carry out to 1 to 10% of the weight 0.1 to 80% of the weight. The homogeneous solution of the 1st monomer may have the surface-active agent, for example, dodecylbenzenesulfonic acid etc., so that this solution may permeate easily into fine pores. The surface-active agent may be contained in this 2nd monomer solution when using the 2nd monomer solution.

[0049]The substrate 1 after plasma treatment is good to process as follows with the solution of the 1st monomer of the above. That is, the 1st monomer aqueous solution is made to contact directly under argon gas atmosphere. Or the substrate 1 is once taken out in the air and the point which was made to react to oxygen and carried out activity by plasma is changed into a peroxide group. Then, the substrate 1 which has a peroxide group is contacted to the 1st monomer aqueous solution. Contact is performed by more specifically immersing the porous substrate 1 which the reaction starting point has generated in the above-mentioned solution. When carrying out directly under argon gas atmosphere, it is good to perform 20 ** - 100 ** at the temperature of 30-60 ** preferably, and this process is good to carry [60 ** - 150 **] out at 80 ** - 120 ** preferably, when generating a peroxide group. Immersion is good to carry out carrying out bubbling with inactive gas, such as nitrogen gas. As for time to be immersed, it is good the day grade from 1 minute and that they are 1 hour - 24 hours preferably.

[0050]Next, the porous predetermined substrate 1 which carried out time progress is pulled up from solution, and is washed and dried by organic solvents, such as toluene or xylene. This is for flushing thoroughly the homopolymer etc. which were secondarily generated in process of the polymerization by an organic solvent, and leaving a graft polymer only to the substrate fine-pores surface and an inside.

[0051]Drawing 2 is a perspective view showing notionally the state where the monomer carried out graft polymerization in the substrate 1. It turns out that the 1st polymer 3 that carried out graft polymerization is formed in the inside not only of the surface of a substrate but the fine pores 2.

[0052]Thus, the substrate with which the 1st polymer was formed so that the end might be combined with the fine-pores surface of a porous substrate is obtained. In this invention, it is filled up with the 2nd polymer in the fine pores of the substrate produced by ranking second. As for the 2nd polymer, it is good that it is polymer which has proton conductivity. That is, like the 1st above-mentioned polymer, as long as it is polymer which has an ion exchange group, it may

be the same as the 1st polymer, or may differ.

[0053]A method that the filling method of the 2nd polymer is directly filled up with the 2nd polymer in fine pores, And after being filled up with the 2nd monomer that serves as the 2nd polymer by subsequent processing in fine pores, a polymerization reaction is performed within these fine pores, the 2nd polymer is obtained, and there are a method etc. which are filled up with the 2nd polymer in fine pores by this.

[0054]When using the 2nd monomer, the 2nd monomer may be the same as the 1st monomer, or may differ. That is, what chose one sort or two sorts or more from the 1st monomer illustrated above can be used. As the 2nd suitable monomer, what was mentioned above as the 1st monomer is mentioned, and, in addition to this, vinylsulfonic acid can be mentioned. When one sort is chosen as the 2nd monomer, the 2nd polymer is a homopolymer, and the 2nd polymer is a copolymer when two or more sorts are chosen as the 2nd monomer.

[0055]As for the 2nd polymer, it is preferred the 1st polymer, a chemical bond, and/or to carry out physical combination. For example, the whole of the 2nd polymer may be carrying out the chemical bond to the 1st polymer, or the whole of the 2nd polymer may be carrying out physical combination with the 1st polymer. A part of 2nd polymer is carrying out the chemical bond to the 1st polymer, and the other 2nd polymer may be carrying out physical combination with the 1st polymer. Combination with the 1st polymer and the 2nd polymer is mentioned as a chemical bond. This combination can be formed, when the reactant group is made to hold to the 1st polymer for example and this reactant group, the 2nd polymer, and/or the 2nd monomer react. The state where the 1st and 2nd polymer becomes entangled is mentioned as a state of a physical combination, for example.

[0056]Proton conductivity can be improved in this invention, without the whole polymer with which it was filled up in fine pores eluting or flowing out of the inside of fine pores, controlling the penetration (crossover) of methanol by using the 1st and 2nd polymer together. The whole polymer with which the 1st polymer and 2nd polymer were especially filled up in fine pores a chemical bond and/or by carrying out physical combination does not elute or flow out of the inside of fine pores. Even if it is when the degree of polymerization of the 1st polymer is low, when the 2nd polymer, especially the 2nd polymer with a high degree of polymerization exist, the proton conductivity of the electrolyte membrane obtained can be improved.

[0057]Hereafter, the filling method of the 2nd polymer is briefly explained using drawing 3.

Drawing 3 (a) is a figure showing the section of the fine pores typically about the substrate after the 1st polymer was formed. In drawing 3 (a), the same drawing number as drawing 2 is used, the fine pores 2 are formed in the substrate 1, and the 1st polymer 3 is formed so that the end may combine with the surface of the fine pores 2.

[0058]Thus, the fine pores of the substrate with which the 1st polymer is formed are filled up with the 2nd monomer, and a polymerization reaction is performed within these fine pores. It is shown that the 2nd polymer 5 obtained by the polymerization reaction is filled up with drawing 3 (b) in fine pores. as mentioned above, the 2nd polymer 5 — the 1st polymer 3 and a chemical bond — and/or, physical combination is carried out, and the 2nd polymer 5 as well as the 1st polymer is not easily flowed out or eluted out of fine pores.

[0059]In the electrolyte membrane or the fuel cells, and those manufacturing methods of this invention, the 3rd polymer, the 4th polymer, ..., the n-th polymer (namely, n three or more integers) can be used. The n-th polymer may have the operation which improves proton conductivity like the 2nd polymer. Even if it has the operation which prevents flowing out or eluting the whole polymer from the fine pores of a substrate, the n-th polymer may be constituted so that it may have the other character needed for a fuel cell.

[0060]As for the electrolyte membrane of this invention, it is preferred to use for the methanol fuel cell containing a fuel cell especially a direct type methanol solid polymer fuel cell, or a refining type methanol solid polymer fuel cell. As for the electrolyte membrane of this invention, it is preferred especially to use for a direct type methanol solid polymer fuel cell.

[0061]Here, the composition of a methanol fuel cell is explained briefly, referring to drawing 4. Drawing 4 is a schematic diagram showing one mode of the methanol fuel cell which uses the electrolyte membrane of this invention.

[0062]The methanol fuel cell 11 has the electrolyte 17 inserted into the cathode pole 13, the anode pole 15, and these two poles. A methanol fuel cell has a reformer which is not illustrated in the anode electrode side, and is good also as a refining type methanol fuel cell.

[0063]It becomes impossible to have a support layer which can consider a cathode pole as composition more publicly known than before, for example, supports a catalyst bed and this catalyst bed sequentially from the electrolyte side. It becomes impossible to have a support layer which can also consider an anode electrode as composition more publicly known than before, for example, supports a catalyst bed and this catalyst bed sequentially from the electrolyte side.

[0064]After carrying out integral moulding of the 1st pole and electrolyte and acquiring a Plastic solid, the methanol fuel cell which has an electrolyte of this invention can also be obtained by the ability to stick this Plastic solid and the 2nd pole so that a different catalyst bed of the 2nd pole from the 1st pole and this electrolyte side may stick.

[0065]The case where the 1st pole is a cathode pole is explained using drawing 5. Drawing 5 is a schematic diagram showing one mode of a cathode pole which uses the electrolyte membrane of this invention. The cathode pole 13 has the catalyst bed 21 on the support layer 19 among drawing 5. As for this support layer 19, it is preferred to consist of what has gas permeation nature especially oxygen permeability, heat resistance, and electron conductivity. For example, it is good that it is porous carbon and is what has electron conductivity.

[0066]The catalyst bed 21 is a layer which supports a catalyst more publicly known than the former [****] to the cathode pole. On this catalyst bed 21, the porous thin film 23 which has the fine pores 2 as shown in drawing 1 is formed. In formation of a porous thin film, the sol which serves as various glass, such as an alkoxide of various silicon, an alkoxide of various aluminum, an alkoxide of various titanium, or an alkoxide of various zirconiums, or ceramics, for example is prepared, and this sol is applied to a catalyst bed. A method more publicly known than the former, such as dip coating, spin coating, and spray coating, can be used for the applying method. Thus, the applied sol is warmed by desiccation and request and a porous thin film is obtained. As for the porous thin film obtained, it is good that it is a thin film of silica, alumina (for example, gamma-alumina), a titania, zirconia, these mixtures, or a complex.

[0067]In the fine pores of the obtained porous thin film, by the 1st above-mentioned polymer, for example, graft polymerization method, or the method of using a coupling agent, the 1st polymer is formed so that the end of this 1st polymer may combine with a fine-pores internal surface. Subsequently, it is filled up with the 2nd polymer in fine pores by an above-mentioned method. Thus, a cathode pole and an electrolyte can carry out integral moulding. By using such an integral-moulding object, handling of the thin-film-ized electrolyte membrane becomes easy.

[0068]Adhesion shaping can be carried out and a methanol fuel cell can be formed so that the electrolyte side of a Plastic solid may stick this Plastic solid and an anode pole the catalyst bed side of an anode pole. In ****, although how to carry out integral moulding of a cathode pole and the electrolyte was described, if it is also a person skilled in the art to carry out integral moulding of an anode pole and the electrolyte, it can think out easily from ****.

[0069]

[Example]Although this invention is explained in more detail based on an example, this invention is not limited to this example.

(Example 1) The porous PTFE film (trademark Teflon, the NITTO DENKO make, flat films, 70 micrometers in thickness, pole diameter of 50 nm) was used as a substrate. The substrate concerned was washed and plasma irradiation was performed on condition of the following.

[0070]High frequency output: 30W;

Plasma-irradiation time: For 60 seconds;

Atmosphere: Argon gas;

Pressure: 10 Pa.

[0071]The substrate after plasma irradiation was immersed in the 1st monomer solution that carried out freezng deaeration, and graft polymerization was performed. Graft polymerization conditions are shown below.

[0072]Monomer: Acrylic acid (AA);

Monomer concentration: 10 % of the weight;

Solvent: Water;

Temperature: About 60 **;

time: -- 10 to 24 hour;, and additive agent: -- a surface-active agent (sodium dodecylbenzenesulfonate).

[0073]After pulling up the porous substrate from the solution and washing it underwater, the film A-1 which made it dry and formed the 1st polymer was obtained. The mass of the film A-1 was measured after desiccation, and the amount of graft polymerization was calculated as compared with the mass before a polymerization. The amount of graft polymerization was 0.7 mg/cm².

Incidentally, the film pressure after a polymerization was about 90 micrometers.

[0074]In this way, when FT-IR (Mapping method) measurement of the obtained film A-1 was carried out, it was checked that the peak of 1740 cm⁻¹ of a carboxyl group exists also inside membranous, and it became clear that polymer was formed also in the inside of membranous.

[0075]It <restoration of the 2nd polymer> Ranked second and was filled up with the 2nd polymer. Acrylic acid (AA) was used like the 1st polymer as the 2nd monomer. The 2nd monomer 98.9 weight section and the 2nd monomer solution that consists of divinylbenzene 0.1 weight section and water-soluble azo polymerization initiator 1.0 weight section as a cross linking agent were prepared. The film A-1 obtained above was immersed in this 2nd polymer solution.

[0076]It irradiated with visible light for 6 minutes after immersion, and the thermal polymerization reaction was made to perform inside fine pores. Then, the film A-2 which backwashing by water of the obtained film is carried out in an ultrasonic wave, and it dried and was made to fill up with the 1st and 2nd polymer was obtained. The difference of the weight before and behind

restoration of the 2nd polymer showed that a lap was 7.0 mg/cm².

[0077](Example 2) Using the mixture of acrylic acid (AA):vinylsulfonic acid =2:1 as the 2nd monomer, in order to dissolve vinylsulfonic acid, the film A-3 was obtained by the same method as Example 1 except having used the water of certain quantity.

[0078](Example 1 of reference) The film A-4 filled up only with the 1st polymer as well as the film A-1 of Example 1 was obtained. However, the lap of the film A-4 was 3.0 mg/cm².

[0079]<Proton conductivity measurement> The proton conductivity was measured about the obtained film A-2 to A-4. When measuring, the film was swollen underwater, it inserted into the stainless steel foil electrode after that first, and the proton conductivity test sample was produced. About these samples, impedance measurement was performed by HP4192A by Hewlett Packard. The obtained result is shown below.

[0080]Film A-4(example 1 of reference): 0.04×10^{-2} S/cm;

Film A-2(example 1): 0.10×10^{-2} S/cm; and film A-3(example 2): 0.62×10^{-2} S/cm.

[0081]Thus, high proton conductivity was able to be acquired by being filled up with the 2nd polymer. Each of films A-2 and A-3 had desired heat resistance and the methanol inhibition performance. That is, it turned out that the electrolyte membrane A-2 of this example and A-3 have the low permeability of methanol, and heat-resistant and high proton conductivity.

[0082]

[Effect of the Invention]The new electrolyte membrane which controls the penetration (crossover) of methanol as much as possible, and is equal also to the use under elevated-temperature (not less than about 130 **) environment by this invention can be provided. In addition to the above-mentioned effect besides the above-mentioned effect, the method of manufacturing the above-mentioned electrolyte membrane is provided by this invention, but it can do. In addition to the above-mentioned effect besides the above-mentioned effect, the new methanol direct type solid polymer fuel cell using the above-mentioned electrolyte membrane can be provided by this invention.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a mimetic diagram of the porous substrate used for this invention.

[Drawing 2]It is a mimetic diagram showing having formed the 1st monomer in the fine pores of the porous substrate used for this invention.

[Drawing 3]It is a mimetic diagram filled up with the 2nd polymer of this invention.

[Drawing 4]It is a schematic diagram showing one mode of the methanol fuel cell using the electrolyte membrane of this invention.

[Drawing 5]It is a schematic diagram showing one mode of the cathode terminal using the electrolyte membrane of this invention.

[Description of Notations]

1 A porous substrate and 2 [A cathode pole and 15 / An anode pole and 17 / An electrolyte and 19 / A support layer and 21 / A catalyst bed and 23 / Porous thin film] Fine pores and 3 The 1st polymer and 5 The 2nd polymer, 11 methanol fuel cells, and 13

[Translation done.]

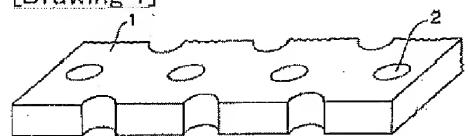
* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

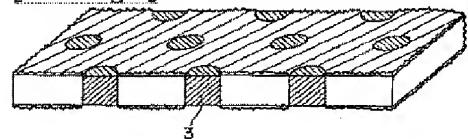
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

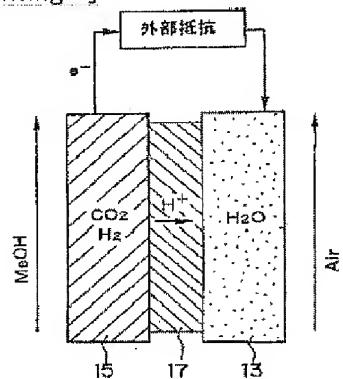
[Drawing 1]



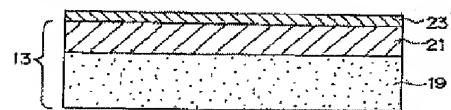
[Drawing 2]



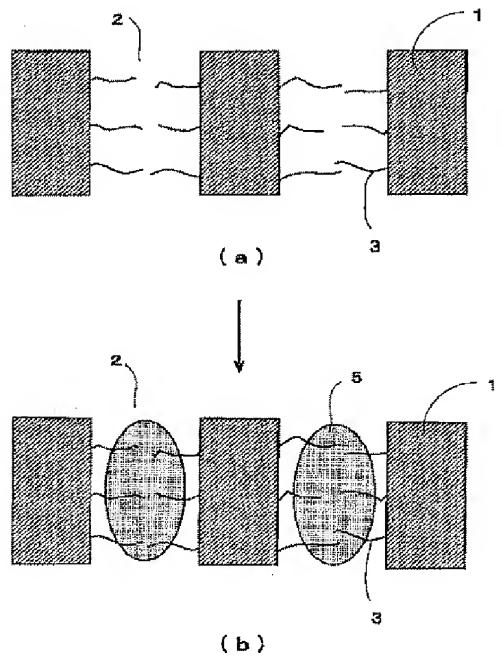
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-83612

(P2002-83612A)

(43)公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 01 M 8/02		H 01 M 8/02	P 4 F 0 7 4
C 08 J 9/40	C E W	C 08 J 9/40	C E W 5 H 0 2 6
	CF G		CF G
H 01 M 8/10		H 01 M 8/10	
// C 08 L 27:18		C 08 L 27:18	

審査請求 未請求 請求項の数46 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-272203(P2000-272203)

(22)出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(71)出願人 500420339

山口 猛央

神奈川県川崎市宮前区土橋3-15-2

(71)出願人 592084130

中尾 真一

東京都板橋区赤塚新町3-32-5-303

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 山口 猛央

神奈川県川崎市宮前区土橋3-15-2

(74)代理人 100103447

弁理士 井波 実

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電解質膜及びその製造方法、並びに燃料電池及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 メタノールの透過(クロスオーバー)をできるだけ抑制し、かつ高温(約130℃以上)環境下での使用にも耐える新規な電解質膜、及び該電解質膜を用いた燃料電池、特にメタノール直接型固体高分子燃料電池、並びにこれらの製造方法の提供。

【解決手段】 メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有する第1及び第2のポリマーを充填した電解質膜であって、該第1のポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合させたポリマーである電解質膜により、上記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒および水に耐膨潤性を有する多孔性基材の細孔内表面にその一端を結合させるように第1のポリマーを形成する工程、及び第1のポリマーと同じであっても異なっていてもよい第2のポリマーを前記基材の細孔内に充填させる工程を有する電解質膜の製造方法であって、前記第1及び第2のポリマーがプロトン伝導性を有する電解質膜の製造方法。

【請求項2】 第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来である請求項1記載の方法。

【請求項3】 第1のポリマーの形成工程が、前記基材にエネルギーを照射する工程、及び該基材に第1のモノマーを接触させる工程を有し、第1のモノマーを接触させることにより、前記基材の細孔内表面にその一端を結合させるように第1のポリマーを形成する、請求項1又は請求項2記載の方法。

【請求項4】 前記エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により前記基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において前記基材と結合するように第1のポリマーを形成する、請求項3記載の方法。

【請求項5】 第1のポリマーの形成工程が、カップリング剤により前記第1のポリマーの一端を前記基材に結合する請求項1又は請求項2記載の方法。

【請求項6】 前記第2のポリマーの充填工程が、前記第2のモノマーを前記基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを前記細孔内において重合させて第2のポリマーを得て、これにより細孔内を充填させる工程である請求項2～請求項5のいずれか1項記載の方法。

【請求項7】 前記多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成される請求項1～請求項6のいずれか1項記載の方法。

【請求項8】 前記無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料である請求項7記載の方法。

【請求項9】 前記耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドである請求項7記載の方法。

【請求項10】 前記電解質膜が燃料電池用電解質膜である請求項1～請求項9のいずれか1項記載の方法。

【請求項11】 前記電解質膜が直接型メタノール固体高分子燃料電池用電解質膜である請求項1～請求項9のいずれか1項記載の方法。

【請求項12】 メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質膜であって、該ポリマーが第1のプロトン伝導性ポリマー及び第

2のプロトン伝導性ポリマーを有し、該第1のポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合させたポリマーであり、第2のポリマーが第1のポリマーと同じであっても異なってもよいポリマーである電解質膜。

【請求項13】 第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来である請求項1記載の電解質膜。

【請求項14】 第1のポリマーが、前記基材にエネルギーを照射した後、該基材に第1のモノマーを接触させることによって得られる、請求項12又は請求項13記載の電解質膜。

【請求項15】 前記エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により前記基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において前記基材と結合するように第1のポリマーが得られる、請求項14記載の電解質膜。

【請求項16】 第1のポリマーは、カップリング剤によりその一端を前記基材に結合する請求項12又は請求項13記載の方法。

【請求項17】 前記第2のポリマーが、前記第2のモノマーを前記基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを前記細孔内において重合させて得られる請求項13～請求項16のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項18】 前記多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成される請求項12～請求項17のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項19】 前記無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料である請求項18記載の電解質膜。

【請求項20】 前記耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドである請求項18記載の電解質膜。

【請求項21】 前記電解質膜が燃料電池用電解質膜である請求項12～請求項20のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項22】 前記電解質膜が直接型メタノール固体高分子燃料電池用電解質膜である請求項12～請求項20のいずれか1項記載の電解質膜。

【請求項23】 電解質膜を、カソード電極上またはカソード電極の触媒層上に形成した燃料電池であって、該電解質膜が請求項12～22のいずれか1項記載の電解質膜である燃料電池。

【請求項24】 カソード極、アノード極、該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって、該電解質は、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質であり、該ポリマーが第

1のプロトン伝導性ポリマー及び第2のプロトン伝導性ポリマーを有し、該第1のポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーであり、第2のポリマーが第1のポリマーと同じであっても異なってもよいポリマーである燃料電池。

【請求項25】 第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来である請求項24記載の燃料電池。

【請求項26】 第1のポリマーが、前記基材にエネルギーを照射した後、該基材に第1のモノマーを接触させることによって得られる、請求項24又は請求項25記載の燃料電池。

【請求項27】 前記エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により前記基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において前記基材と結合するように第1のポリマーが得られる、請求項25記載の燃料電池。

【請求項28】 第1のポリマーは、カップリング剤によりその一端を前記基材に結合する請求項24又は請求項25記載の方法。

【請求項29】 前記第2のポリマーが、前記第2のモノマーを前記基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを前記細孔内において重合させて得られる請求項25～請求項28のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項30】 前記多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成される請求項24～請求項29のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項31】 前記無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料である請求項30記載の燃料電池。

【請求項32】 前記耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドである請求項30記載の燃料電池。

【請求項33】 前記燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池である請求項24～請求項32のいずれか1項記載の燃料電池。

【請求項34】 ゾルを第1の極に塗布する工程、塗布したゾルを多孔性薄膜層にする工程、得られた多孔性薄膜層の細孔にプロトン伝導性ポリマーを充填して第1の電極上に電解質膜を形成する工程、該電解質膜上に第2の極を密着させる工程を有する燃料電池の製造方法であって、前記電解質膜を形成する工程において、前記プロトン伝導性ポリマーが第1及び第2のプロトン伝導性ポリマーを有し、該第1のポリマーの一端が前記細孔の表面に結合するように該第1のポリマーを形成する工程、及び第1のポリマーの形成後に第2のポリマーを充填する工程を有する燃料電池の製造方法。

【請求項35】 前記第1のポリマーと第2のポリマーとは同じであっても異なってもよい請求項34記載の方法。

【請求項36】 前記第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来である請求項34又は請求項35記載の方法。

【請求項37】 前記第1のポリマーの形成工程が、前記基材にエネルギーを照射した後、該基材に第1のモノマーを接触させることによって行われる請求項34～請求項36のいずれか1項記載の方法。

【請求項38】 前記エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により前記基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において前記基材と結合するように第1のポリマーが得られる、請求項37記載の方法。

【請求項39】 第1のポリマーの形成工程が、カップリング剤により前記第1のポリマーの一端を前記基材に結合する請求項34～請求項36のいずれか1項記載の方法。

【請求項40】 前記第2のポリマーが、前記第2のモノマーを前記基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを前記細孔内において重合させることによって得られる請求項36～請求項39のいずれか1項記載の方法。

【請求項41】 前記多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成される請求項34～請求項40のいずれか1項記載の方法。

【請求項42】 前記無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料である請求項41記載の方法。

【請求項43】 前記耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドである請求項41記載の方法。

【請求項44】 前記第1の極が第1の支持体層及び第1の触媒層を有しており、ゾル塗布工程において、前記ゾルを前記触媒層に塗布する請求項34～請求項43のいずれか1項記載の方法。

【請求項45】 前記第2の極が第2の支持体層及び第2の触媒層を有しており、第2の極を密着させる工程において、前記電解質膜と前記第2の触媒層とを密着させる請求項34～請求項44のいずれか1項記載の方法。

【請求項46】 前記燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池である請求項34～請求項45のいずれか1項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は一般に電解質膜に関

し、詳細には燃料電池用電解質膜、さらに詳細には直接型メタノール固体高分子型燃料電池用電解質膜に関する。また、本発明は、該電解質膜を有してなる燃料電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】地球的な環境保護の動きが活発化するにつれて、いわゆる温暖化ガスやNO_xの排出防止が強く叫ばれている。これらのガスの総排出量を削減するために、自動車用の燃料電池システムの実用化が非常に有効と考えられている。

【0003】固体高分子型燃料電池（PEFC、Polymer Electrolyte Fuel Cell）は、低温動作、高出力密度、発電反応で水しか生成されないという優れた特徴を有している。なかでも、メタノール燃料のPEFCは、ガソリンと同様に液体燃料として供給が可能なため、電気自動車用動力として有望であると考えられている。

【0004】固体高分子型燃料電池は、改質器を用いてメタノールを水素主成分のガスに変換する改質型と、改質器を用いずにメタノールを直接使用する直接型（DMFC、Direct Methanol Polymer Fuel Cell）の二つのタイプに区分される。直接型燃料電池は、改質器が不要であるため、軽量化が可能であり、また頻繁な起動・停止に耐えうる、負荷変動応答性も大幅に改善できる、触媒被毒も問題にならないなどの大きな利点があり、その実用化が期待されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、DMFCの実用化にはいくつかの問題点が指摘されている。例えば、DMFCは電解質として固体高分子電解質を用いるが、在来のPEFC用の電解質膜、例えばDuPont社のNafion（登録商標）膜、Dow Chemical社のDow膜などを用いた場合には、メタノールが膜を透過してしまうため、触媒が消極し起電力が低下するという問題、及び触媒活性を上げるために温度を上げると130℃付近で融解（クリーピング）してしまうという問題の、大きな二つの問題が発生する。これらの問題を同時に解決する電解質膜は現存しないが、この問題を解決すれば電気自動車への応用が一気に進む可能性がある。

【0006】よって、本発明の目的は、メタノールの透過（クロスオーバー）をできるだけ抑制し、かつ高温（約130℃以上）環境下での使用にも耐える新規な電解質膜を実現することにある。また、本発明の目的は、上記電解質膜の製造方法を提供することにある。さらに、本発明の目的は、上記電解質膜を用いた新規なメタノール直接型固体高分子燃料電池を実現することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するため、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、次のような知見を得た。即ち、一般にポリマーは高温で軟化する

が、熱分解する温度まではその性能を維持するという性質に着目し、耐熱性基材の細孔中に第1のポリマーを化学結合させて埋め込めば、高温下でも基材の骨格が膜の構造を維持するという知見を得た。

【0008】また、本発明者らは、第1のポリマーに加えて、第2のポリマーを充填させれば、メタノールの透過（クロスオーバー）を抑制しつつ、プロトン伝導性を高めることができるという知見を得た。さらに、プロトン伝導性は細孔中に埋め込んだポリマーにより確保するとともに、高温下における形状維持、膨潤抑制および耐熱性は多孔性基材のマトリクスにより達成することができるという知見を得た。

【0009】これらの知見から、本発明者らは、以下の発明を見出した。

<1> 有機溶媒および水に耐膨潤性を有する多孔性基材の細孔内表面にその一端を結合させるように第1のポリマーを形成する工程、及び第1のポリマーと同じであっても異なっていてもよい第2のポリマーを前記基材の細孔内に充填させる工程を有する電解質膜の製造方法であって、前記第1及び第2のポリマーがプロトン伝導性を有する電解質膜の製造方法。

【0010】<2> 上記<1>において、第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来であるのがよい。

<3> 上記<1>又は<2>において、第1のポリマーの形成工程が、基材にエネルギーを照射する工程、及び該基材に第1のモノマーを接触させる工程を有し、第1のモノマーを接触させることにより、基材の細孔内表面にその一端を結合させるように第1のポリマーを形成するのがよい。

【0011】<4> 上記<3>において、エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において基材と結合するよう第1のポリマーを形成するのがよい。

<5> 上記<1>又は<2>において、第1のポリマーの形成工程が、カップリング剤により第1のポリマーの一端を基材に結合するのがよい。

【0012】<6> 上記<1>～<5>のいずれかにおいて、第2のポリマーの充填工程が、第2のモノマーを基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを細孔内において重合させて第2のポリマーを得て、これにより細孔内を充填させる工程であるのがよい。

<7> 上記<1>～<6>のいずれかにおいて、多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成されるのがよい。

<8> 上記<7>において、無機材料は、セラミッ

ク、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料であるのがよい。

【0013】<9> 上記<7>において、耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドであるのがよい。

<10> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、電解質膜が燃料電池用電解質膜であるのがよい。

<11> 上記<1>～<9>のいずれかにおいて、電解質膜が直接型メタノール固体高分子燃料電池用電解質膜であるのがよい。

【0014】<12> メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質膜であって、該ポリマーが第1のプロトン伝導性ポリマー及び第2のプロトン伝導性ポリマーを有し、該第1のポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合させたポリマーであり、第2のポリマーが第1のポリマーと同じであっても異なってもよいポリマーである電解質膜。

【0015】<13> 上記<12>において、第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来であるのがよい。

<14> 上記<12>又は<13>において、第1のポリマーが、基材にエネルギーを照射した後、該基材に第1のモノマーを接触させることによって得られるのがよい。

【0016】<15> 上記<14>において、エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において前記基材と結合するように第1のポリマーが得られるのがよい。

<16> 上記<12>又は<13>において、第1のポリマーは、カップリング剤によりその一端を基材に結合するのがよい。

【0017】<17> 上記<12>～<16>のいずれかにおいて、第2のポリマーが、第2のモノマーを基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを細孔内において重合させて得られるのがよい。

【0018】<18> 上記<12>～<17>のいずれかにおいて、多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成されるのがよい。

<19> 上記<18>において、無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料であるのがよい。

【0019】<20> 上記<18>において、耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドであるのがよい。

<21> 上記<12>～<20>のいずれかにおい

て、電解質膜が燃料電池用電解質膜であるのがよい。

<22> 上記<12>～<20>のいずれかにおいて、電解質膜が直接型メタノール固体高分子燃料電池用電解質膜であるのがよい。

【0020】<23> 電解質膜を、カソード電極上またはカソード電極の触媒層上に形成した燃料電池であって、該電解質膜が上記<12>～<22>のいずれかの電解質膜である燃料電池。

【0021】<24> カソード極、アノード極、該両極に挟まれた電解質を有してなる燃料電池であって、該電解質は、メタノールおよび水に対して実質的に膨潤しない多孔性基材の細孔にプロトン伝導性を有するポリマーを充填したことを特徴とする電解質であり、該ポリマーが第1のプロトン伝導性ポリマー及び第2のプロトン伝導性ポリマーを有し、該第1のポリマーが前記基材の細孔内表面にその一端を結合したポリマーであり、第2のポリマーが第1のポリマーと同じであっても異なってもよいポリマーである燃料電池。

【0022】<25> 上記<24>において、第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来であるのがよい。

<26> 上記<24>又は<25>において、第1のポリマーが、基材にエネルギーを照射した後、該基材に第1のモノマーを接触させることによって得られるのがよい。

【0023】<27> 上記<26>において、エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において基材と結合するように第1のポリマーが得られるのがよい。

<28> 上記<24>又は<25>において、第1のポリマーは、カップリング剤によりその一端を基材に結合するのがよい。

【0024】<29> 上記<24>～<28>のいずれかにおいて、第2のポリマーが、第2のモノマーを基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを細孔内において重合させて得られるのがよい。

<30> 上記<24>～<29>のいずれかにおいて、多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成されるのがよい。

【0025】<31> 上記<30>において、無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料であるのがよい。

<32> 上記<30>において、耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドであるのがよい。

<33> 上記<24>～<32>のいずれかにおい

て、燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池であるのがよい。

【0026】<34> ゾルを第1の極に塗布する工程、塗布したゾルを多孔性薄膜層にする工程、得られた多孔性薄膜層の細孔にプロトン伝導性ポリマーを充填して第1の電極上に電解質膜を形成する工程、該電解質膜上に第2の極を密着させる工程を有する燃料電池の製造方法であって、前記電解質膜を形成する工程において、前記プロトン伝導性ポリマーが第1及び第2のプロトン伝導性ポリマーを有し、該第1のポリマーの一端が前記細孔の表面に結合するように該第1のポリマーを形成する工程、及び第1のポリマーの形成後に第2のポリマーを充填する工程を有する燃料電池の製造方法。

【0027】<35> 上記<34>において、第1のポリマーと第2のポリマーとは同じであっても異なってもよい。

<36> 上記<34>又は<35>において、第1のポリマーが第1のモノマー由来であり、第2のポリマーが第1のモノマーと同じであっても異なってもよい第2のモノマー由来であるのがよい。

【0028】<37> 上記<34>～<36>のいずれかにおいて、第1のポリマーの形成工程が、基材にエネルギーを照射した後、該基材に第1のモノマーを接触させることによって行われるのがよい。

【0029】<38> 上記<37>において、エネルギーのエネルギー源が、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線からなる群から選ばれ、該エネルギー源により基材を励起させて該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成し、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、該反応開始点において基材と結合するように第1のポリマーが得られるのがよい。

<39> 上記<34>～<36>のいずれかにおいて、第1のポリマーの形成工程が、カップリング剤により第1のポリマーの一端を基材に結合するのがよい。

【0030】<40> 上記<34>～<39>のいずれかにおいて、第2のポリマーが、第2のモノマーを基材の細孔内に充填し、該充填した第2のモノマーを細孔内において重合させることによって得られるのがよい。

<41> 上記<34>～<40>のいずれかにおいて、多孔性基材は無機材料または耐熱性ポリマーから構成されるのがよい。

【0031】<42> 上記<41>において、無機材料は、セラミック、ガラスまたはアルミナのいずれか一つもしくはそれらの複合材料であるのがよい。

<43> 上記<41>において、耐熱性ポリマーがポリテトラフルオロエチレン又はポリイミドであるのがよい。

【0032】<44> 上記<34>～<43>のいずれかにおいて、第1の極が第1の支持体層及び第1の触媒層を有してなり、ゾル塗布工程において、前記ゾルを

前記触媒層に塗布するのがよい。

<45> 上記<34>～<44>のいずれかにおいて、第2の極が第2の支持体層及び第2の触媒層を有してなり、第2の極を密着させる工程において、前記電解質膜と前記第2の触媒層とを密着させるのがよい。

【0033】<46> 上記<34>～<45>のいずれかにおいて、燃料電池が、直接型メタノール固体高分子燃料電池であるのがよい。

【0034】

10 【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電解質膜は、耐熱性を有し、メタノール等の有機溶媒および水に対して実質的に膨潤しない多孔性材料を基材として用いる。そのような性質を持つ材料として、無機材料ではガラス、又はアルミナもしくはシリカなどのセラミックス等がある。また、その他の材料ではポリテトラフルオロエチレン（例えばテフロン（登録商標））、ポリイミド等が挙げられる。これらの材料は、単独で用いても、2種以上を複合材料として用いてもよい。また、複合材料として用いる場合、その形態は2層以上が積層してなるものであってもよい。

20 【0035】本発明に用いることができる基材の空孔率は、好適には10%～95%であるのがよい。また、平均孔径は、0.001μm～100μmの範囲内にあることが望ましい。さらに、基材の厚さは100μm以下、好ましくは数μmのオーダーであるのがよい。

【0036】本発明の電解質膜は、多孔性材料からなる基材の表面、特に細孔内表面に、第1のポリマー、特にグラフト重合体を結合してなる。この第1のポリマーは、第1のモノマー由来であり、第1のモノマー及び第1のポリマーはイオン交換基を有する。この第1のポリマー、特にグラフト重合体がまず、基材の細孔内を満たす。第1のポリマーは、その一端が細孔内表面に結合するように形成されるため、細孔内に形成された該第1のポリマーは、容易に流出または溶出することがない。

【0037】なお、本明細書において、「イオン交換基」とは、例えば-SO₃H基由来の-SO₃-など、プロトンを保持し且つ遊離しやすい基のことをいう。これらが第1のポリマーにペンダント状に存在し、かつ該ポリマーが細孔内を満たすことにより、プロトン伝導性が生じる。

【0038】第1のポリマーを、その一端を細孔内表面に結合するように形成するには、次のような方法がある。例えば、プラズマ、紫外線、電子線、ガンマ線等で基材を励起させて、該基材の少なくとも細孔内表面に反応開始点を生成させて、該反応開始点に第1のモノマーを接触させることにより、第1のポリマーを得る方法である。また、シランカプラー等の化学的方法により、第1のポリマーを細孔内表面に結合させることもできる。さらに、細孔中に第1のモノマーを充填し、その内部で重合反応を行わせて第1のポリマーを得る一般的な重合

法を用いた後に、得られた第1のポリマーを基材と、例えば上記シランカプラーなどを含むカップリング剤を用いて、化学結合させることもできる。

【0039】本発明において、以下に説明するプラズマグラフト重合法を用いるのが好ましい。即ち、第1のモノマーをプラズマグラフト重合反応させて、その一端が細孔表面に結合した第1のポリマーを得るのが好ましい。なお、プラズマグラフト重合は、以下に説明する液相法、及び周知の気相重合法を用いて行うことができる。

【0040】本発明の第1のモノマーとして使用可能なモノマーは、好適にはアクリルスルホン酸ナトリウム(SAS)、メタリルスルホン酸ナトリウム(SM-S)、pスチレンスルホン酸ナトリウム(SSS)、アクリル酸(AA)などが挙げられる。しかしながら、本発明に使用可能なモノマーは、上記に限定されるものではなく、アリルアミン、アリルスルホン酸、アリルホスホン酸、メタリルスルホン酸、メタリルホスホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、スチレンスルホン酸、スチレンホスホン酸、アクリルアミドのスルホン酸またはホスホン酸誘導体、エチレンイミン、メタクリル酸など、構造中にビニル基およびスルホン酸、ホスホン酸などの強酸基、カルボキシル基などの弱酸基、1級、2級、3級、4級アミンのような強塩基、弱塩基を有するモノマーおよびそのエステルなどの誘導体であってもよい。なお、モノマーとしてナトリウム塩などの塩のタイプを用いた場合、ポリマーとした後に、それらの塩をプロトン型などにするのがよい。

【0041】また、これらのモノマーを1種のみ用いてホモポリマーを形成してもよく、2種以上用いてコポリマーを形成してもよい。即ち、基材の細孔内の表面にその一端が結合した第1のポリマーは、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

【0042】電解質膜のプロトン伝導性は、使用する第1のモノマー及び/又は後述する第2のモノマーの種類に依存して変化する。よって、高いプロトン伝導性を持つモノマー材料を用いることが望ましい。また、電解質のプロトン伝導性は、細孔内を満たすポリマーの重合度にも依存する。

【0043】なお、本発明においては、第1のポリマーと後述する第2のポリマーとを細孔内に形成及び/又は充填することにより、プロトン伝導性を付与している。したがって、第1のポリマー及び第2のポリマーとが双方共に高い重合度を有しているか、又はいずれか一方が高い重合度を有しているのがよい。特に、製造効率上、第2のポリマーが高い重合度を有するのがよい。もしくは、双方共に、相対的に高い重合度を有していないが、双方を併せることにより高いプロトン伝導性を有する程度の重合度をそれぞれが有するのがよい。

【0044】本発明の電解質膜の製造に使用可能なプラ

ズマグラフト重合法は、基材にプラズマを照射して、基材表面および細孔内表面に反応開始点を生成させた後に、好適には第1のモノマーを周知の液相重合の方法により接触させ、第1のモノマーを基材表面および細孔内部においてグラフト重合させる。

【0045】つぎに、本発明に使用可能なプラズマグラフト重合法について図面を参照しながら詳しく説明する。プラズマグラフト重合法の詳しい内容については、本発明の発明者らによる先行出願、特開平3-98632、特開平4-334531、特開平5-31343、特開平5-237352、特開平6-246141にも詳しく説明されている。

【0046】図1は、本発明の電解質膜に使用可能な多孔性基材1を示した部分断面斜視図である。多孔性基材1には、基材を貫通する細孔2が数多く開いている。

【0047】多孔性基材1に対し、圧力範囲が1mPaから120kPaとなるアルゴン、窒素、空気等のガスの存在下で、通常周波数10~50MHz、出力1~1000Wで、1~1000秒程度のプラズマ処理を行う。このときプラズマに曝された基材1の表面(細孔内表面も含む)には、反応開始点(図示せず)が発生する。

【0048】次に、イオン交換基を有する第1のモノマーを水に溶解させ、第1のモノマーの均一溶液を調製する。第1のモノマーの水溶液の濃度は、0.1~8.0重量%、好ましくは1~10重量%にすることが望ましい。なお、第1のモノマーの均一溶液は、該溶液が細孔内に浸しやすいように、界面活性剤、例えばドデシルベンゼンスルホン酸などを有していてもよい。また、界面活性剤は、第2のモノマー溶液を用いる場合、該第2のモノマー溶液に含まれっていてもよい。

【0049】プラズマ処理後の基材1は、上記第1のモノマーの水溶液と次のように処理するのがよい。即ち、アルゴンガス雰囲気下で、直接、第1のモノマー水溶液と接触させる。または、基材1を一旦空気中に取り出し、酸素と反応させてプラズマにより活性した点をパーオキサイド基に変換する。その後、パーオキサイド基を有する基材1を第1のモノマー水溶液と接触させる。接触は、より具体的には、上記水溶液に、反応開始点が発生している多孔性基材1を浸漬することにより行う。なお、この工程は、アルゴンガス雰囲気下で直接行う場合、20℃~100℃、好ましくは30~60℃の温度で行うのがよく、パーオキサイド基を発生させる場合、60℃~150℃、好ましくは80℃~120℃で行うのがよい。また、浸漬は、窒素ガス等の不活性ガスでパーリングしながら行うのがよい。浸漬する時間は1分から一日程度、好ましくは1時間~24時間であるのがよい。

【0050】次に、所定の時間経過した多孔性基材1を水溶液から引き上げ、トルエンまたはキシレン等の有機溶剤で洗浄し、乾燥させる。これは重合の過程で副次的

に生成されたホモポリマーなどを、有機溶剤で完全に洗い流し、基材細孔表面および内部のみにグラフト重合体を残すようにするためである。

【0051】図2は、基材1にモノマーがグラフト重合した状態を概念的に示した斜視図である。グラフト重合した第1のポリマー3が基材の表面だけではなく、細孔2の内部に形成されていることがわかる。

【0052】このようにして、その一端を多孔性基材の細孔表面に結合するように第1のポリマーが形成された基材が得られる。本発明において、次いで、得られた基材の細孔内に第2のポリマーを充填する。第2のポリマーはプロトン伝導性を有するポリマーであるのがよい。即ち、上述の第1のポリマーと同様に、イオン交換基を有するポリマーであれば、第1のポリマーと同じであっても異なっていてもよい。

【0053】第2のポリマーの充填方法は、第2のポリマーを直接細孔内に充填する方法、及びその後の処理により第2のポリマーとなる第2のモノマーを細孔内に充填した後、該細孔内で重合反応を行い第2のポリマーを得て、これにより第2のポリマーを細孔内に充填する方法などがある。

【0054】第2のモノマーを用いる場合、第2のモノマーは、第1のモノマーと同じであっても異なっていてもよい。即ち、上記で例示した第1のモノマーから1種又は2種以上を選択したものを用いることができる。好適な第2のモノマーとしては、第1のモノマーとして上述したものが挙げられ、且つこれに加えてビニルスルホン酸を挙げることができる。なお、第2のモノマーとして1種選択した場合、第2のポリマーはホモポリマーであり、第2のモノマーとして2種以上を選択した場合、第2のポリマーはコポリマーである。

【0055】第2のポリマーは、第1のポリマーと化学結合及び/又は物理結合しているのが好ましい。例えば、第2のポリマーが全て第1のポリマーと化学結合していてもよく、又は第2のポリマーが全て第1のポリマーと物理結合していてもよい。また、第2のポリマーの一部が第1のポリマーと化学結合しており、その他の第2のポリマーが第1のポリマーと物理結合していてもよい。なお、化学結合として、第1のポリマーと第2のポリマーとの結合が挙げられる。この結合は、例えば第1のポリマーに反応性基を保持させておき、該反応性基と第2のポリマー及び/又は第2のモノマーとが反応することなどにより、形成することができる。また、物理結合の状態として、例えば、第1及び第2のポリマー同士が絡み合う状態が挙げられる。

【0056】本発明において、第1及び第2のポリマーを併用することにより、メタノールの透過（クロスオーバー）を抑制しつつ、かつ細孔内に充填したポリマー全體が細孔内から溶出又は流出することなく、かつプロトン伝導性を高めることができる。特に、第1のポリマー

と第2のポリマーとが化学結合及び/又は物理結合することにより、細孔内に充填したポリマー全體が細孔内から溶出又は流出することがない。また、第1のポリマーの重合度が低い場合であっても、第2のポリマー、特に重合度が高い第2のポリマーが存在することにより、得られる電解質膜のプロトン伝導性を高めることができる。

【0057】以下、図3を用いて、第2のポリマーの充填方法を簡単に説明する。図3(a)は、第1のポリマーが形成された後の基材について、その細孔の断面を横的に示した図である。図3(a)において、図2と同様な図番を用いており、基材1に細孔2が設けられており、第1のポリマー3が細孔2の表面にその一端が結合するように形成されている。

【0058】このように、第1のポリマーが形成されている基材の細孔に第2のモノマーを充填して、該細孔内で重合反応を行う。図3(b)は、重合反応により得られた第2のポリマー5が細孔内に充填していることを示している。上述のように、第2のポリマー5は、第1のポリマー3と化学結合及び/又は物理結合しており、第2のポリマー5も第1のポリマーと同様に、細孔外へ容易に流出又は溶出しない。

【0059】本発明の電解質膜又は燃料電池及びそれらの製造方法において、第3のポリマー、第4のポリマー、...、第nのポリマー（即ち、nは3以上の整数）を用いることができる。第nのポリマーは、第2のポリマーと同様に、プロトン伝導性を高める作用を有していてもよい。また、第nのポリマーは、ポリマー全體が基材の細孔から流出又は溶出することを防ぐ作用を有していても、燃料電池に必要とされるその他の性質を有するように構成されていてもよい。

【0060】本発明の電解質膜は、燃料電池、特に直接型メタノール固体高分子燃料電池又は改質型メタノール固体高分子燃料電池を含むメタノール燃料電池に用いるのが好ましい。本発明の電解質膜は、直接型メタノール固体高分子燃料電池に用いるのが特に好ましい。

【0061】ここで、メタノール燃料電池の構成を、図4を参照しつつ、簡単に説明する。図4は、本発明の電解質膜を用いるメタノール燃料電池の一態様を示す概略図である。

【0062】メタノール燃料電池11は、カソード極13、アノード極15、及び該両極に挟まれた電解質17を有してなる。メタノール燃料電池は、図示しない改質器をアノード電極側に有し、改質型メタノール燃料電池としてもよい。

【0063】カソード極は、従来より公知の構成とすることができ、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支持する支持体層を有してなることができる。また、アノード電極も、従来より公知の構成とすることができます、例えば電解質側から順に触媒層及び該触媒層を支

持する支持体層を有してなることができる。

【0064】さらに、本発明の電解質を有してなるメタノール燃料電池は、第1の極と電解質とを一体成形して成形体を得た後、第1の極とは異なる第2の極の触媒層と該電解質側とが密着するように、該成形体と第2の極とを密着させて得ることもできる。

【0065】第1の極がカソード極である場合を、図5を用いて説明する。図5は、本発明の電解質膜を用いるカソード極の一態様を示す概略図である。図5中、カソード極13は、支持体層19上に触媒層21を有してなる。該支持体層19は、ガス透過性、特に酸素ガス透過性、耐熱性及び電子導電性を有するものからなるのが好ましい。例えば多孔性カーボンであって電子導電性を有するものであるのがよい。

【0066】また、触媒層21は、カソード極に所望な、従来より公知の触媒を担持する層である。この触媒層21上に、図1に示すような、細孔2を有する多孔性薄膜23を形成する。多孔性薄膜の形成には、例えば種々のシリコンのアルコキシド、種々のアルミのアルコキシド、種々のチタンのアルコキシド、又は種々のジルコニウムのアルコキシドなど、種々のガラスまたはセラミックスとなるゾルを調製し、該ゾルを触媒層に塗布する。塗布法は、ディップコーティング、スピンドルコーティング、スプレーコーティングなど、従来より公知の方法を用いることができる。このようにして塗布されたゾルを乾燥、所望により加温して、多孔性薄膜を得る。なお、得られる多孔性薄膜は、シリカ、アルミナ（例えば γ -アルミナ）、チタニアもしくはジルコニア、又はこれらの混合体もしくは複合体の薄膜であるのがよい。

【0067】得られた多孔性薄膜の細孔内に、上述の第1のポリマー、例えばグラフト重合法、又はカップリング剤を用いる方法により、細孔内表面に該第1のポリマーの一端が結合するように、第1のポリマーを形成する。次いで、第2のポリマーを上述の方法により、細孔内に充填する。このようにして、カソード極と電解質とが一体成形することができる。このような一体成形体を用いることにより、薄膜化した電解質膜のハンドリングが容易になる。

【0068】この成形体とアノード極とを、アノード極の触媒層側と成形体の電解質側とが密着するように、密着成形してメタノール燃料電池を形成することができる。なお、上述において、カソード極と電解質とを一体成形する方法を述べたが、アノード極と電解質とを一体成形することも、当業者であれば、上述から容易に想到することができよう。

【0069】

【実施例】本発明を実施例に基づき、さらに詳しく説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

（実施例1）基材として多孔性PTEF膜（商標テフロン、日東電工製、平膜、厚さ70μm、細孔径50n

m）を用いた。当該基材を洗浄し、以下の条件でプラズマ照射を行った。

【0070】高周波出力：30W；

プラズマ照射時間：60秒間；

雰囲気：アルゴンガス；

圧力：10Pa。

【0071】プラズマ照射後の基材を、凍結脱氷した第1のモノマー溶液に浸漬し、グラフト重合を行った。グラフト重合条件を以下に示す。

10 【0072】モノマー：アクリル酸（AA）；

モノマー濃度：1.0重量%；

溶媒：水；

温度：約60°C；

時間：1.0～2.4時間；及び

添加剤：界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）。

【0073】多孔性基材を溶液から引き上げ、水中で洗浄した後、乾燥させて第1のポリマーを形成した膜A-1を得た。乾燥後に膜A-1の質量を測定し、重合前の質量と比較してグラフト重合量を計算した。グラフト重合量は0.7mg/cm²であった。ちなみに、重合後の膜厚は約90μmであった。

【0074】こうして得られた膜A-1をFT-IR（Mapping法）測定したところ、カルボキシル基の1740cm⁻¹のピークが膜の内部でも存在することが確認され、膜の内部にもポリマーが形成されていることが判明した。

【0075】<第2のポリマーの充填>次いで、第2のポリマーの充填を行った。第2のモノマーとして第1のポリマーと同様にアクリル酸（AA）を用いた。第2のモノマー9.8.9重量部、架橋剤としてジビニルベンゼン0.1重量部、及び水溶性アゾ系重合開始剤1.0重量部からなる第2のモノマー溶液を調製した。この第2のポリマー溶液に、上記で得られた膜A-1を浸漬した。

【0076】浸漬後、可視光を6分間照射し、熱重合反応を細孔内部で行わせた。その後、得られた膜を超音波中で水洗浄し、乾燥して第1及び第2のポリマーを充填させた膜A-2を得た。なお、第2のポリマーの充填前の重量の差から、重合量は7.0mg/cm²であることがわかった。

【0077】（実施例2）第2のモノマーとしてアクリル酸（AA）：ビニルスルホン酸=2:1の混合物を用い、かつビニルスルホン酸を溶解するために若干量の水を用いた以外、実施例1と同様の方法により、膜A-3を得た。

【0078】（参照例1）実施例1の膜A-1と同様に、第1のポリマーのみを充填した膜A-4を得た。しかし、膜A-4の重合量は、3.0mg/cm²であった。

【0079】<プロトン伝導性測定>得られた膜A-2～A-4について、そのプロトン伝導性を測定した。測定に際し、まず、膜を水中で膨潤させ、その後ステンレス箔電極に挟んでプロトン伝導性測定用試料を作製した。これらの試料について、ヒューレット・パッカード社製HP 4192Aによりインピーダンス測定を行った。得られた結果を以下に示す。

【0080】膜A-4(参照例1) : $0.04 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$;

膜A-2(実施例1) : $0.10 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$;
及び

膜A-3(実施例2) : $0.62 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。

【0081】このように、第2のポリマーを充填することにより、高いプロトン伝導性を得ることができた。なお、膜A-2及びA-3はいずれも、所望の耐熱性及びメタノール阻止性能を有していた。即ち、本実施例の電解質膜A-2及びA-3は、メタノールの低透過性、耐熱性、及び高いプロトン伝導性を有することがわかつた。

【0082】

【発明の効果】本発明により、メタノールの透過(クロスオーバー)をできるだけ抑制し、かつ高温(約130

°C以上)環境下での使用にも耐える新規な電解質膜を提供することができる。また、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、上記電解質膜を製造する方法を提供することができる。さらに、本発明により、上記効果の他に、又は上記効果に加えて、上記電解質膜を用いた新規なメタノール直接型固体高分子燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる多孔性基材の模式図である。

【図2】本発明に用いる多孔性基材の細孔に第1のモノマーを形成したことを示す模式図である。

【図3】本発明の第2のポリマーを充填する模式図である。

【図4】本発明の電解質膜を用いるメタノール燃料電池の一態様を示す概略図である。

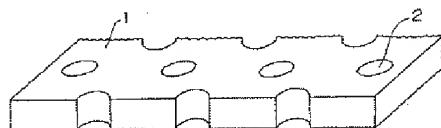
【図5】本発明の電解質膜を用いるカソード電極の一態様を示す概略図である。

【符号の説明】

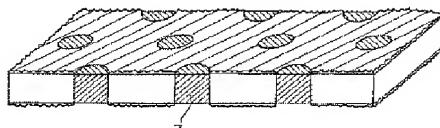
1 多孔性基材、2 細孔、3 第1のポリマー、5

20 第2のポリマー、11 メタノール燃料電池、13 カソード極、15 アノード極、17 電解質、19 支持体層、21 触媒層、23 多孔性薄膜

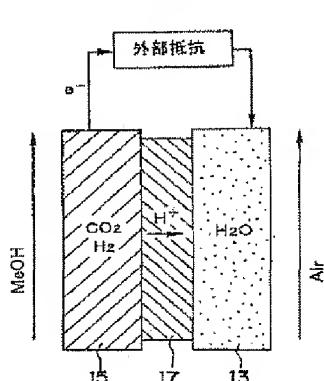
【図1】



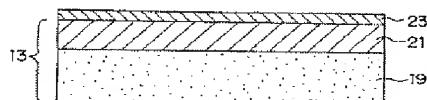
【図2】



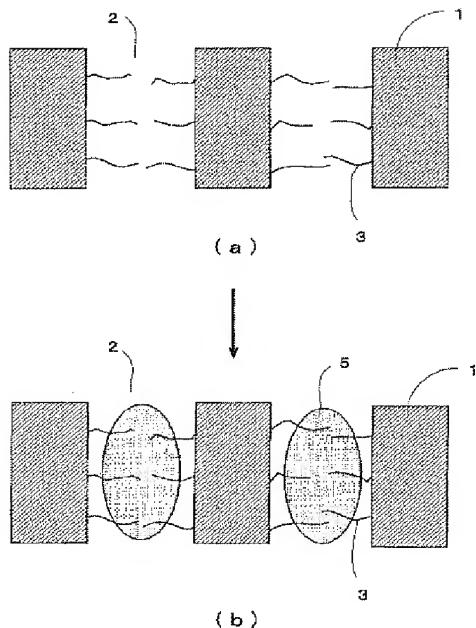
【図4】



【図5】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int.C1.7

識別記号

F I

マークコード(参考)

C 0 8 L 79:08

C 0 8 L 79:08

(72) 発明者 中尾 真一

東京都板橋区赤塚新町3-25-5-303

F ターム(参考) 4F074 AA39 AA74 CD11 CE13 CE15

CE56 CE84 DA49

5H026 AA06 AA08 BB00 BB04 CX05

EE11 EE18